



TITLE:

パルプ及び製紙に関する研究:(第9報)亜硫酸ソーダ・硫化ソーダ混合薬液に依るシラカバの蒸解に就て

AUTHOR(S):

木村, 良次; 寺谷, 文之

CITATION:

木村, 良次 ...[et al]. パルプ及び製紙に関する研究:(第9報)亜硫酸ソーダ・硫化ソーダ混合薬液に依るシラカバの蒸解に就て. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1955, 14: 58-65

ISSUE DATE:

1955-09

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52810>

RIGHT:

パルプ及び製紙に関する研究

(第9報) 亜硫酸ソーダ・硫化ソーダ混合薬液に依るシラカバ
の蒸解に就て

木 村 良 次・寺 谷 文 之

(製紙研究室)

Yoshitsugu KIMURA and Fumiyuki TERATANI: Studies on pulp and
Paper Making. IX On the Cooking of White Birch by the Mixed
Solution of Sodium Sulphite and Sodium Sulphide

緒 言

近来、収量大なるパルプの生産法の一つとしてセミケミカル法の研究が大いに進展し、その生産も軌道に乗りつつあるが、その多くは広葉樹を対象として居り、針葉樹は余り問題とされて居ない様である。然しながら、製紙用パルプの原料として未晒セミケミカルパルプを考える時、その強度的性質と言う点に於ては、従来のクラフトパルプより優れたものを見出す事は困難の様である。かかる現況に鑑み、高収率にして且つ強度的性質の良好なパルプを得る事を目的として若干の実験を行つた。

従来、硫化ソーダを蒸解薬品として使用し高収率のパルプを得る方法としては、中性亜硫酸塩セミケミカル法に於て硫化ソーダを添加して蒸解する方法、及び高収率クラフト法或いは所謂クラフトセミケミカル法の二種の蒸解法が考えられた。前者に関しては、G.H. Chidester氏、J.N. McGovern E.L. Keller氏等の実験報告¹⁾²⁾³⁾⁴⁾があるが、其れに依れば、G.H. Chidester 及び J.N. McGovern 氏両氏¹⁾は Short Leaf Pine を用いて、NaOH, Na₂S, NaHCO₃等を亜硫酸ソーダ蒸解液に添加し、相当長時間蒸解して低収率のパルプを得たが、その強度は何れも同種の材より作成したサルファイトパルプ或いはクラフトパルプより比較的高い値を示したと述べている。更に他の針葉樹と広葉樹9種に就て硫化ソーダを添加して蒸解し、得たパルプの性質を比較検討しているが、之等の実験は何れも蒸解液の組成が明瞭でなく、又通常のケミカルパルプと同程度の40~44%の収率しか得て居らない。其の後 E.L. Keller及び J.N. McGovern 両氏⁴⁾は Aspen を試料として、NaHCO₃, Na₂CO₃, Na₂S等を Buffer として添加した亜硫酸ソーダ蒸解液を以て通常のセミケミカル法の如く蒸解し、収率75%近辺のパルプを得たが、其等の内硫化ソーダを最も多く添加したものは強度が弱く、且つ同収率に於けるパルプのリグニン含有量が高く、ホロセルローズ含有量が少し低いと述べている。

亦 J.McK.Limerick氏⁵⁾ は Bathurst Power and Paper Co. に於ける高収率クラフトパルプに就て報告しているが、それに依れば収率47%, 62%, 及び64%の未晒パルプと其等より造られた晒パルプの 破裂強度は相当高い値を示しているが、他の強度は非常に優れているとは認め難い。又 F.C.Keeney氏⁶⁾ の行つた Slash Pine を試料とするクラフトパルプ、セミケミカルパルプ及びその亜硫酸塩処理パルプの研究結果では、一定の坪量に於ては試験紙葉の引張強度は亜硫酸塩処理パルプが最も高く、セミケミカルパルプが最も低く、破裂強度に於ても同様の傾向であるが、引裂強度はクラフトパルプが最高である。

以上述べた数例よりも明らかな如く、硫化ソーダを含む蒸解液にて作成したる未晒パルプに於て、その強度的性質特に引裂強度がクラフトパルプに匹敵する如きものは、未だ見出されていない様である。本実験はこの点を目標として先ず第一段として広葉樹の中シラカバを選び、亜硫酸ソーダと硫化ソーダを種々の割合に混合した薬液を以て蒸解し、得られたパルプの性質を比較検討した。

実 験 方 法

原料としてシラカバを用い鉋に依つてチップを作成し、蒸解には容量 10 l の実験用蒸解釜を使用した。蒸解液の組成は第 1 表に示す如く薬品の使用量をチップ絶乾量に対し、15%及び20.5%の二種とし、其の各々に就て硫化ソーダと亜硫酸ソーダの配合割合を 0 ~ 100% の間に変化せしめ、液比を 4.5 cc/g として蒸解を行つた。蒸解時間は、温度上昇を開始してより 50 分にて 110°C に到達せしめ、同温度にて 2 時間保持し、次いで 45 分を要して 170°C に上昇せしめて 2 時間半蒸解を行つ

Table 1. Composition of Cooking Liquor

Sample No.	Na ₂ SO ₃		Na ₂ S		Total chemical g/100g wood ^a	Na ₂ S* Ratio %
	g/l	g/100g wood ^a	g/l	g/100g wood ^a		
H-T1	46.8	20.5	0	0	20.5	0
H-T2	44.5	19.5	2.3	1.0	〃	5
H-T3	42.1	18.5	4.7	2.1	〃	10
H-T4	37.5	16.4	9.4	4.1	〃	20
H-T5	32.8	14.4	14.0	6.2	〃	30
H-T6	28.1	12.3	18.7	8.2	〃	40
H-T7	23.4	10.3	23.4	10.3	〃	50
H-T8	18.7	8.2	28.1	12.3	〃	60
H-T9	14.0	6.2	32.8	14.4	〃	70
H-T10	9.4	4.1	37.5	16.4	〃	80
H-T11	4.7	2.1	42.1	18.5	〃	90
H-T12	0	0	46.8	20.5	〃	100

H-V1	34.1	14.9	0	0	14.9	0
H-V2	32.4	14.1	1.7	0.8	〃	5
H-V3	30.7	13.4	3.4	1.5	〃	10
H-V4	27.3	11.9	6.8	3.0	〃	20
H-V5	23.9	10.5	10.2	4.5	〃	30
H-V6	20.5	9.0	13.6	6.0	〃	40
H-V7	17.0	7.5	17.0	7.5	〃	50
H-V8	13.6	6.0	20.5	9.0	〃	60
H-V9	10.2	4.5	23.9	10.5	〃	70
H-V10	6.8	3.0	27.3	12.0	〃	80
H-V11	3.4	1.5	30.7	13.4	〃	90
H-V12	0	0	34.1	14.9	〃	100

a moisture-free basis

$$* \text{Na}_2\text{S Ratio} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3} \times 100 (\%)$$

た後、排気栓を開いて約一時間後に常圧に復せしめる。其の後ガラス円筒に納めたる内容物を取り出し冷却水洗後、適量づつランペンミルにて碎解し充分に水洗してパルプシートを作成し、風乾後収量を測定した。この風乾パルプの適量を取り、実験用小型ビーター（内容約31）にて 50° S-R に叩解し、英国公定法に準じて試験紙葉を作成した。

強度試験は常法に従い、関係湿度 65±2%, 温度に20±3°C に調節した室内にて行つた。

パルプの化学成分は、リグニンは72%硫酸法、ペントザンは12%塩酸によるフロログルシン法に依つて分析定量した。

之等の未晒パルプより亜塩素酸ソーダに依つて脱リグニン試料を作成し、JIS 規格に従つて銅安溶液中のパルプの粘度を測定した。但し、繊維素濃度は規定の1/2とした。

結 果 及 び 考 察

パルプの収率、化学成分、廢液のpH, 脱リグニン試料の粘度等は、第2及び3表に示されている。パルプ収率は何れも66~79%の高い範囲内にあるが、全般的に薬液の濃度の高い蒸解シリーズは少し低い収率を与えるが、その差は僅かである。

蒸解液の硫化ソーダ率と収率との関係を第1図に就て見れば、硫化ソーダ率が増すに従いパルプ収率は一旦上昇し、次いで急激に減少して硫化ソーダ率50%以上は極く緩やかに低下している。最高の収率を与える硫化ソーダ率は15~20%近辺である。之に就ては同図に於ける蒸解液の pH の変化と関連があり、硫化ソーダ率が小さければ、蒸解に依り溶出する酸性物質の為蒸解液の pH は酸

Table 2. Pulp Yield and Chemical Components

Sample No.	Yield %	Lignin in pulp %	Residual Lignin %	Pentosan in pulp %	Residual Pentosan %	Non-Pentosan Carbohydrate in pulp %	Residual Non-Pentosan Carbohydrate
H-T1	74.6	20.1	14.8	21.5	16.1	57.4	43.8
H-T2	76.5	19.7	15.1	21.9	16.8	58.4	44.7
H-T3	78.2	20.1	15.8	20.6	16.4	60.2	46.1
H-T4	75.7	21.7	16.4	21.7	16.4	56.6	42.9
H-T5	71.1	19.8	14.0	19.6	13.9	60.6	43.1
H-T6	69.5	18.4	12.8	21.3	14.9	62.3	41.9
H-T7	67.7	16.8	11.4	21.1	14.3	62.1	42.1
H-T8	69.1	17.5	12.1	20.0	13.9	64.7	43.2
H-T9	68.1	18.9	12.6	21.1	14.4	60.0	41.2
H-T10	67.7	18.7	12.3	22.2	15.0	59.2	40.0
H-T11	66.3	16.3	10.8	22.8	15.1	61.0	40.4
H-T12	67.4	17.1	11.2	21.9	14.7	60.1	40.5

Note { Lignin in Wood, — 20.5%
Pentoson in Wood, — 24.8%

Table 3. pH of Spent Liquor, Pulp Yield and Other Properties

Sample No.	Yield %	Lignin in pulp %	Residual Lignin %	pH of Spent Liquor	Relative* Viscosity
H-V1	75.4	20.4	15.3	4.4	9.4
H-V2	77.6	20.3	15.7	4.8	—
H-V3	77.9	21.7	16.9	5.4	10.1
H-V4	78.8	19.9	16.1	6.0	13.1
H-V5	76.5	21.8	16.6	5.8	—
H-V6	73.2	21.9	16.1	6.0	17.5
H-V7	69.7	19.7	13.7	6.4	—
H-V8	70.5	19.8	13.9	6.8	15.6
H-V9	69.3	19.0	13.2	7.0	—
H-V10	69.3	18.8	13.0	7.0	16.5
H-V11	68.9	20.8	14.0	7.2	—
H-V12	68.1	18.1	12.4	7.2	15.6

* Viscosities of delignified samples prepared by sodium chlorite were measured in cuprammonium solution.

Fig. 1 Na₂S Ratio-Pulp Properties

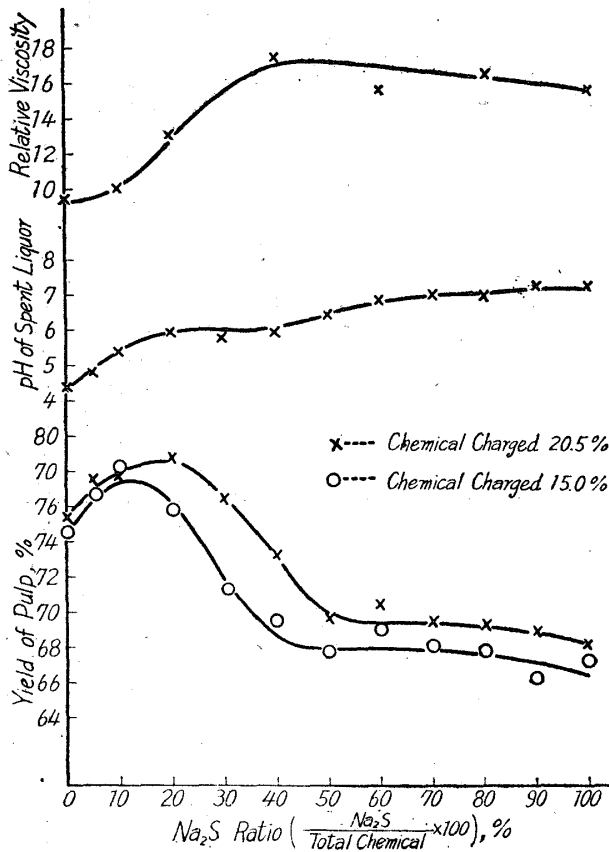
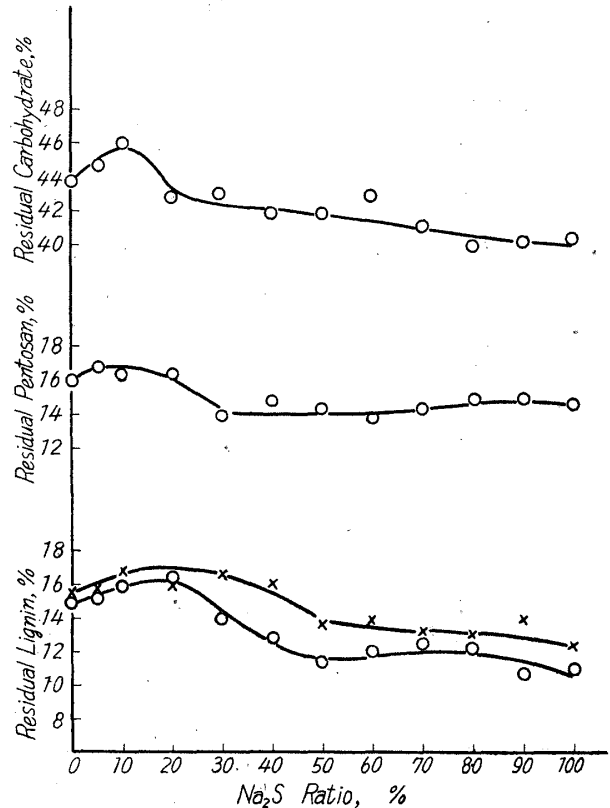


Fig. 2 Na₂S Ratio-Chemical Constituents



性側に傾き、木材中の炭水化物の酸加水分解を惹起し従つてパルプ収率を低下せしめる。或る程度硫化ソーダ率が増大すれば廃液の pH は除々に中性に近づき、それに伴つてパルプ収率は減少し、硫化ソーダ率が50%を超えれば廃液は微アルカリ性を呈し、収率も略々一定して来る事が認められる。

尙、亜塩素酸ソーダに依り脱リグニンしたパルプの粘粘度の変化を見れば、この関係は一段と明瞭になる。即ち同図に於て、蒸解が酸性に於て行われたと思われる硫化ソーダ率の小さい場合、パルプ収率が比較的高くリグニンが未だ相当量残存しているにも拘らず粘度が低下しており、最高の粘度を与えた蒸解パルプの約1/2である。然しながら、パルプの化学成分の量的な関係に就て第2図を見れば、パルプの炭水化物及びペントーザン残存率には大きな変化はなく、収率の曲線程程著しくはないが、略々それと似通つた傾向を辿つて居る。

パルプの強度試験の結果は第4表に示されている。全般的に比引裂度は110以下で余り高くはないが、比破裂度と断裂長は相当良好な結果を与えている。又第3図に於ける比引裂度と比破裂度の曲線は、硫化ソーダ率80%附近に於て最も高く類似の傾向を示している。第4図に於ける断裂長の曲線は硫化ソーダ率の増加に従い或る程度上昇するが、大きな変化は見られない。之に対し、同図の耐揉度の曲線は複雑な経過を辿り、硫化ソーダ率60%附近で極大値をとり、次いで一旦減少した後、硫化ソーダ率100%で再び上昇している。

Table 4. Mechanical Properties of Pulp

Sample No.	Beating Time min.	Beating Degree °S-R	Basis Weight g/m ²	Thickness 1/100mm	Tear Factor	Burst Factor	Breaking Length km.	Folding Number
H-T1	125	50	67.2	12.0	89.5	7.6	7.68	470
H-T2	90	48	64.5	12.0	98.8	7.2	8.39	320
H-T3	102	51	64.1	11.5	100.9	7.9	9.11	290
H-T4	75	50	64.5	11.5	101.2	7.8	8.84	350
H-T5	65	52	68.0	12.0	103.4	7.5	8.74	780
H-T6	80	50	65.9	11.0	103.3	7.5	7.91	670
H-T7	60	49	60.8	10.0	92.7	8.3	9.18	800
H-T8	54	53	61.0	10.0	96.8	8.6	8.54	910
H-T9	65	53	61.5	9.5	96.3	8.9	8.95	880
H-T10	59	51	61.7	10.0	114.9	9.8	9.06	710
H-T11	58	48	58.9	9.0	97.8	8.1	9.12	650
H-T12	74	49	60.5	10.0	97.3	9.0	9.11	900
H-V1	63	49	62.8	10.0	92.2	7.0	7.53	400
H-V2	58	50	64.2	11.0	92.7	8.2	8.12	360
H-V3	60	50	60.9	9.5	89.9	7.9	7.63	510
H-V4	38	63	64.7	10.0	92.8	7.5	7.36	370
H-V5	27	50	61.7	10.0	93.4	6.6	7.69	308
H-V6	25	53	58.4	8.0	79.5	6.6	9.07	365
H-V7	19	53	64.4	9.0	76.6	7.7	8.92	358
H-V8	14	49	61.8	9.0	85.9	8.2	9.03	1050
H-V9	18	53	60.8	8.0	79.0	10.1	8.37	720
H-V10	20	50	61.7	9.0	91.9	10.9	8.79	660
H-V11	34	50	54.2	9.0	99.5	9.3	9.64	610
H-V12	19	50	61.0	9.0	90.2	7.9	7.91	1070

然しながら、前述せる如く硫化ソーダ率の小さい場合、脱リグニンパルプの粘度が硫化ソーダ率の大きい場合に比較して著しく低いにも拘らず、耐揉度を除く他の強度は其れ程低くはない。この事実は本実験に於ける如くリグニン及びペントザンを多く含み或る程度の繊維素重合度を持つパルプに於ては、その強度的性質は之等の成分の含有量の如何に依つて支配的な影響力を受け、繊維素の重合度の変化に依る影響は表面には現れて来ない事を示すものと考えられる。唯、耐揉度試験に於ては硫化ソーダ率の大なる蒸解パルプ程著しく耐揉度は上昇するが、之は繊維素の重合度も関係

Fig. 3 Na₂S Ratio-Strength

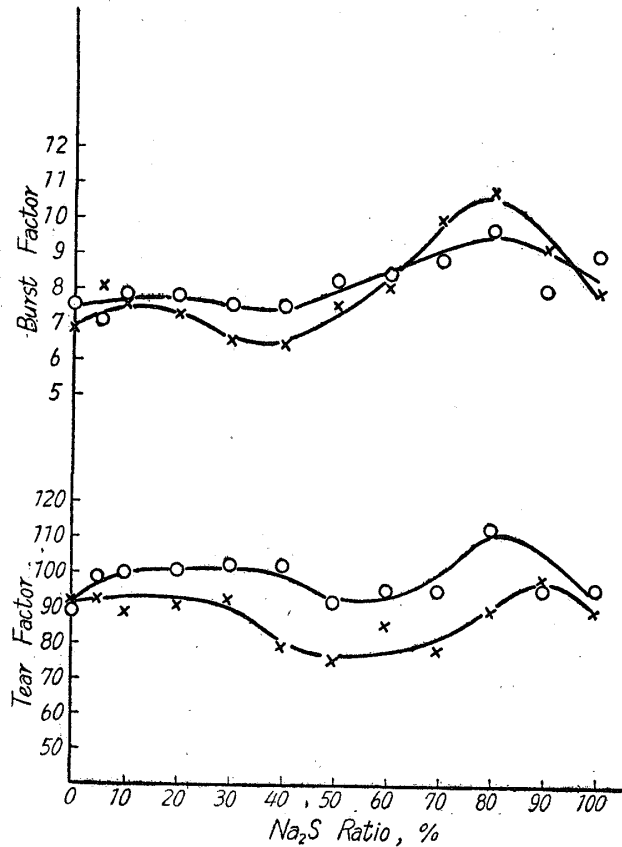
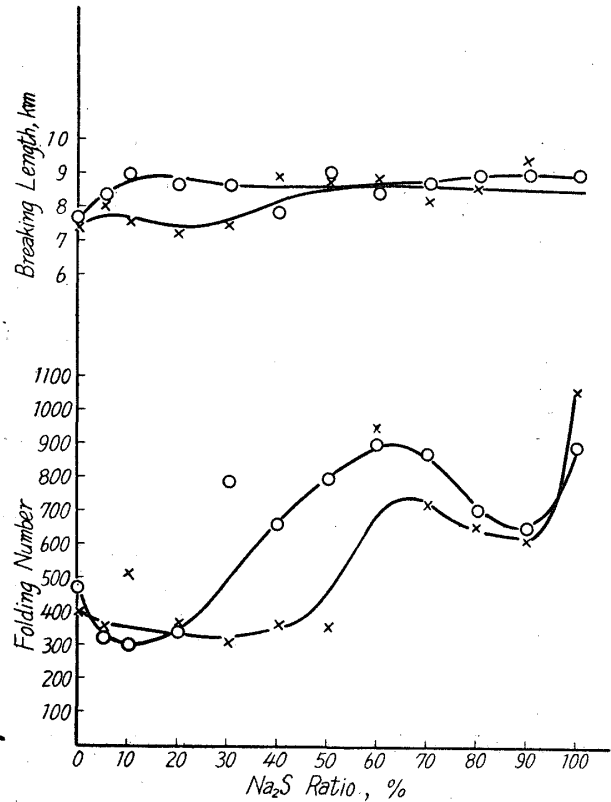


Fig. 4 Na₂S Ratio-Strength



するであろうが、リグニンの減少に依るパルプの柔軟性の増大が鋭敏に影響しているものと考えられる。

総 括

亜硫酸ソーダ及び硫化ソーダの混合比を種々変化せしめた薬液にてシラカバを蒸解し、得たパルプの機械的性質を検討した。その結果、硫化ソーダ率50%以上の薬液にて蒸解した場合、収率66~70%にして高粘度を持つパルプが得られたが、その強度は断裂長8~10km, 比破裂度8~11, 比引裂度80~110, 耐揉度500~1100で全般的に良好であつた。然し硫化ソーダ率が小になる程廃液のは酸性が強くなり、且つ脱リグニンパルプの粘度も低下するが、蒸解パルプの強度減少は耐揉度を除き余り著しくはなかつた。

Résumé

This paper, is concerned with the experiment for obtaining the high yield and strong unbleached pulp. White birch (*Betula Tauschii* Koidz.) was cooked in the mixed solu-

tion of sodium sulphite and sodium sulphide. When the sodium sulphide ratio in the cooking liquor was beyond 50 %, the high viscosity pulp was obtained at the high yield range of 66~70 %, and its mechanical properties were favourably 8~10 km. in breaking length, 8~11 in burst factor, 80~110 in tear factor and 500~1100 in folding number.

However, when the sodium sulphide ratio was smaller, pH of the spent liquor became smaller and the viscosity of delignified pulp decreased remarkably, but the mechanical properties of the unbleached pulp except the folding endurance of sheet decreased slightly.

文 献

- (1) G. H. Chidester & J. N. McGovern: Paper Trade J., 108, No. 6 (Feb. 1939)
- (2) J. N. McGovern & G. H. Chidester: Paper Trade J., 113, No. 23 (Dec. 1941)
- (3) J. N. McGovern & E. L. Keller: Pulp Paper Mag. Can., 49, No. 9 (Aug. 1948)
- (4) E. L. Keller & J. N. McGovern: Tappi, 32, No. 7, 400 (1949)
- (5) J. Mck. Limerick: Tappi, 35, No. 7, 297 (1952)
- (6) F. C. Keeney: Tappi, 35, No. 12, 555 (1952)